

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-048845

(43)Date of publication of application : 22.02.1994

---

(51)Int.Cl.

C04B 35/66

F27D 1/00

---

(21)Application number : 04-209743

(71)Applicant : TAIKO ROZAI KK

(22)Date of filing : 14.07.1992

(72)Inventor : IWASAKI ITSUTOSHI  
YAMAZAKI TATSUO  
SAWADA HIDEAKI

---

(54) MONILITHIC REFRACTORY MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress separation of the material, to improve preservability, to simplify the process and to save the manpower by adding a specified amt. of phosphate glass, etc., as a binder, and a tackifier to a refractory aggregate powder having controlled grain size and then kneading with water or the like.

CONSTITUTION: Phosphate glass and/or oxycarboxylate in total 0.05-5wt.%, and 0.01-1wt.% tackifier such as methylcellulose are mixed with 100wt.% refractory aggregate powder having a controlled grain size such as sintered alumina of about 0.3mm grain size. The phosphate glass essentially consists of  $P_2O_5$ - $Al_2O_3$ - $Na_2O$ - $K_2O$  whose contents are 45-68wt.%  $P_2O_5$ , 5-18wt.%  $Al_2O_3$ , and 19-28wt.%  $Na_2O+K_2O$ , respectively. The oxycarboxylate is a salt of metal such as Li, Na, K and Al with glycol acid, tartaric acid, lactic acid, or citric acid. If necessary, a cellulose org. compd. or isobutylene-maleic acid anhydride copolymer compd. is used as the tackifier. Then the mixture is kneaded with water or a specified kneading liquid to produce the monolithic refractory material.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-48845

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 4 B 35/66	D			
	J			
F 2 7 D 1/00	N	8939-4K		

審査請求 有 請求項の数4(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-209743	(71)出願人	000205111 大光炉材株式会社 福岡県北九州市戸畑区牧山新町1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)7月14日	(72)発明者	岩崎 逸俊 福岡県北九州市八幡西区大平1丁目8番4号
		(72)発明者	山崎 龍夫 福岡県遠賀郡岡垣町大字山田522番地199
		(72)発明者	沢田 秀明 福岡県北九州市八幡西区鷹見台2丁目8番6号
		(74)代理人	弁理士 渡辺 弥一

(54)【発明の名称】 不定形耐火材

(57)【要約】

【目的】 施工現場で水又はその他の混練液との混練を必要としないで流し込みができるプレミックスタイプの流し込み用の不定形耐火物を製品化する。

【構成】 粒度調整された耐火骨材粉末100重量%に、結合剤としてりん酸塩ガラス及び(又は)オキシカルボン酸塩を0.05~5重量%、増粘剤を0.01~1重量%添加した後に、水またはその他の混練液と混練したもの。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒度調整された耐火骨材粉末100重量%に、結合剤としてりん酸塩ガラス及び（又は）オキシカルボン酸塩を0.05～5重量%、増粘剤を0.01～1重量%添加した後に、水またはその他の混練液と混練したことを特徴とする不定形耐火材。

【請求項2】 りん酸塩ガラスが、 $P_2O_5-Al_2O_3-Na_2O-K_2O$ を主成分とする水に難溶性のガラスである請求項1記載の不定形耐火材。

【請求項3】 オキシカルボン酸塩が、グリコール酸、酒石酸、乳酸、又はクエン酸のリチウム、ナトリウム、カリウム、又はアルミニウムの金属塩である請求項1記載の不定形耐火材。

【請求項4】 増粘剤が、セルローズ系有機化合物又はイソブチレンと無水マイレン酸系の共重合高分子化合物である請求項1記載の不定形耐火材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、各種窯炉や溶湯容器などの内張り材として使用される耐火材であって、使用現場において水またはその他の混練液を必要としないプレミックスタイプの流し込み用の不定形耐火材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】不定形耐火材は、その施工方法によって流し込み材（通常キャストブルと呼ばれる）、ラミング材、振動成形材、吹付材などに区分される。

【0003】このうち、流し込み材は、施工現場にて水その他の混練液を添加混練した後、型枠の中に流し込んで成形する方法がとられ、施工性には優れているが混練作業が煩雑であり、水分も一定にすることが困難であると言った多くの問題点を有している。

【0004】ラミング材や振動成形材は、水などとの混練をする必要はなく施工可能であるが、流し込み材のような施工性（流動性）は持っていない。

【0005】吹付材は、吹付ガンによって乾式または湿式吹付けされるもので、流し込み施工されるものでなく施工後の品質のバラツキが大きく主として補修用に使

【0006】従来、施工現場での混練を必要としないで流し込みできる施工性を持った不定形耐火材は製品化されていなかった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】最近、労働環境を整備し働き易い職場を作ると共に、労働力を確保することが企業にとって非常に重要な問題となってきた。このため、労働環境が悪いと言われる耐火物の施工には簡素化や省力化を要求する声が年々高まってきている。流し込み材の施工においても同様なことが言われ、現状より楽で簡単な施工ができないか、との要望が極めて強くな

っている。本発明は、このような使用現場からのニーズに応えると共に、現行の流し込み材が抱えている下記イ）～ホ）のような問題を解決することを目的とし、施工現場での混練を要しないプレミックスタイプの流し込み耐火材を提供することにある。

イ） 粉塵が発生する。

ロ） 混練水量（液量）が材料により異なり、水量調整を材料毎に実施しなければならず、施工が煩雑である。

ハ） 混練水量（液量）に人為差が出やすい。

ニ） 適性作業性（流動性）が得られるまでに時間がかかる。

ホ） また、現行の流し込み材をプレミックスタイプとしてあらかじめ水などと混練した状態で出荷すると、保存性が悪く、また硬化コントロールができない、輸送時に粒度偏析や液相の分離が生じる、などの弊害が生じる。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは種々研究した結果、粒度調整された耐火骨材に結合剤としてりん酸塩ガラス及び（又は）オキシカルボン酸塩を使用し、更に増粘剤を併用することにより、プレミックスタイプの流し込み耐火材を製品化し、上記課題を解決することに成功した。

【0009】すなわち、本発明は、粒度調整された耐火骨材粉末100重量%に、結合剤としてりん酸塩ガラス及び（又は）オキシカルボン酸塩を0.05～5重量%、増粘剤を0.01～1重量%添加した後に、水またはその他の混練液と混練した不定形耐火材である。

【0010】本発明において、流し込み材を構成する耐火骨材は、電融アルミナ、シャモット、ボーキサイト、焼結アルミナ、スピネル、炭化珪素、カーボンなどいずれも使用可能で、これを限定するものではない。

【0011】本発明で使用する結合剤は、材料の熱硬化性と低温強度の発現を目的として使用される。結合剤としてはりん酸塩ガラスやオキシカルボン酸塩を用い、その一種あるいは両方を使用する。りん酸塩ガラスは、水に難溶で、 $P_2O_5-Al_2O_3-Na_2O-K_2O$ を主成分とし、組成範囲は $P_2O_5$ が45～68重量%、 $Al_2O_3$ が5～18重量%、 $Na_2O+K_2O$ が19～28重量%の範囲のものをを用いる。この範囲を外れると水への溶解性が強くなりすぎたり、バインダー効果が発揮できないなどの悪影響が現れる。

【0012】オキシカルボン酸塩は、グリコール酸、酒石酸、乳酸、又はクエン酸などのリチウム、ナトリウム、カリウム、又はアルミニウムなどの金属塩を用いる。添加量の含量を0.05～5重量%とした理由は、それ以下では硬化性状が悪く、脱枠まで長時間を要することや初期強度が不十分になることなどがあり、またそれ以上では乾燥時に施工体が膨れたり水蒸気爆裂を引き起こすなどの弊害が生じるためである。それらの働きの

詳細はまだ説明するに至っていないが、効果として80℃以上に材料が加熱されることにより施工体を硬化させ、脱枠を可能にすることができる。しかも硬化体は適度の通気性を有し、ポンドマイグレーションも無いため、水蒸気爆裂に対する安全性が高いということが判明した。

【0013】次に併用する増粘剤について記述する。増粘剤の役割は輸送時の粒度偏析や液相の分離を防止することにあり、更には結合助剤としての効果も期待される。増粘剤の種類としては食品添加剤、土木・建築用添加剤などとして使用されているいずれのものも使用可能であるが、種々検討した結果、セルロース系有機化合物やイソプチレンと無水マイレン酸の共重合高分子化合物が良好な結果をもたらした。添加量は0.01~1重量

%の範囲内で使用する。0.01重量%未満では増粘性が小さすぎるため、輸送時の分離防止効果が現れない。また1重量%を越えると作業性（流動性）の低下、硬化不良ならびに耐乾燥爆裂性の低下などの弊害が生じる。

【0014】

【実施例】以下、実施例により本発明の詳細を説明する。

【0015】表1に本発明における実施例と従来例の配合割合を示す。また、これにより得られた流し込み材の諸特性を表2に示す。

【0016】

【表1】

原料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
電融アルミナ10~1mm	55	55	55	55	55	55	55	55	55
電融アルミナ1mm以下	31	31	31	31	20	20	20	31	20
焼結アルミナ0.3mm以下	10	10	10	10	6	6	6	10	6
炭化硅素0.3mm以下					15	15	15		15
カーボン					2	2	2		2
シリカフラワー	4	4	4	4	2	2	2	4	2
分散剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
りん酸塩ガラス	0.5	1.2	0.3				0.3		
クエン酸ナトリウム			0.5	0.5					
グリコール酸ナトリウム					0.5				
乳酸アルミニウム						0.5	0.5		
メチルセルローズ	0.02	0.03	0.02		0.03				
カルボキシメチルセルローズ	0.02		0.02	0.03	0.02	0.02	0.02		
イソブチレ-無水マイレン酸共重合体				0.02		0.02	0.02		
アルミニウム粉								0.5	0.5
硬化剤(アルミナセメント)								3.0	2.5
混練水量	6.1	6.3	6.1	6.1	6.4	6.2	6.2	3.9	4.3

(表1註1) 各種原料および混練水量は、耐火骨材粉末100重量%に対する外割重量%で表示した。

諸性質	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
作業性 〔燃惑〕 〔フロー値〕〔mm〕	良好 131	良好 128	良好 133	良好 129	良好 132	良好 135	良好 127	良好 148	良好 154
硬化性 (注1)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐乾燥爆裂性 (注2)	粉塵なし	粉塵なし	粉塵なし	粉塵なし	粉塵なし	粉塵なし	粉塵なし	良好	良好
施工時の粉塵量 (mg/m <sup>2</sup> )	40日以上	40日以上	40日以上	40日以上	40日以上	40日以上	40日以上	3.0~6.0	3.0~6.0
保存性 (注3)	分離なし	分離なし	分離なし	分離なし	分離なし	分離なし	分離なし	12hr以下	12hr以下
輸送性 (注4) (140kmトラック輸送試験)	分離なし	分離なし	分離なし	分離なし	分離なし	分離なし	分離なし	分離あり	分離あり

(表2註1) 各実施例の場合は熱硬化後(100φ×100mmの試料を80℃にて5時間加熱後)の指圧による試験結果であり、比較例は常温24時間養生後の結

果である。

(表2註2) 図1において、100φ×100mmの試料1を、急加熱試験炉(2は灯油バーナー、3は熱電対)の炉内投入試験(急加熱による耐スポーリング性試験)において600℃まで異常無し。

(表2註3) 各実施例は常温で1.5トンコンテナに保存した結果であり、比較例は水との混練後のものであり粉末状では40日以上ある。

(表2註4) 実施例は1.5トンコンテナで輸送試験を実施した後の状態観察結果であり、比較例は流し込み材の硬化剤を抜いた状態での同様の試験結果である。

#### 【0018】

【発明の効果】表1および表2から判るように、本発明で得られた流し込み材は、80℃以上で良好な硬化性状を有しており、保存性にも優れ、かつ、輸送時の分離が見られないという特性を持っている。本発明では、結合剤に加え増粘剤を併用することが必須条件で、これにより輸送時に発生する粒度偏析や液相の分離が抑制でき、更に増粘剤の有するイオン封鎖能によって、材料の保存性も40日以上あり好結果を持たらすことが判明した。

【0019】これに対し従来の流し込み材は、混練後は1日以内に硬化するのが普通であり、長時間の保存性は全く無いに等しい。また仮に、硬化遅延策を施し保存性を持たせたとしても、輸送後は粒度偏析や水分の分離が激しく、所定の性能が得られなかったり、施工ができなといった問題が発生したのである。

【0020】以上のように、プレミックスタイプの流し込み材を製品化することに成功し、従来材と同様の性能を維持しつつ、耐火物の施工を簡素化・省力化すると共に、施工環境を改善することができるようになった。

【0021】更に本発明の不定形耐火材は、流し込み施工としての用法以外に、圧送・圧入施工や振動成形施工用としても適用可能である。

#### 【0022】

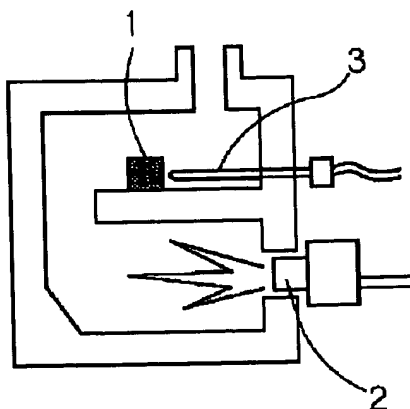
##### 【図面の簡単な説明】

【図1】流し込み材の耐乾燥爆裂性(急加熱による耐スポーリング性)を試験するための急加熱試験炉の模式図である。

##### 【符号の説明】

- 1 試料
- 2 灯油バーナー
- 3 熱電対

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年9月14日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項3】 オキシカルボン酸塩が、グリコール酸、酒石酸、乳酸、又はクエン酸のリチウム、ナトリウム、カリウム、又はアルミニウムなどの金属塩である請求項1記載の不定形耐火材。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】 増粘剤が、セルローズ系有機化合物又はイソブチレンと無水マレイン酸系の共重合高分子化合物である請求項1記載の不定形耐火材。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】次に併用する増粘剤について記載する。増粘剤の役割は、輸送時の粒度偏析や液相の分離を防止することであり、更には結合助剤としての効果も期待される。増粘剤の種類としては、食品添加剤、土木・建築用添加剤などとして使用されているいずれのものも使用可能であるが、種々検討した結果、メチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズなどのセルローズ系有機化合物や、イソブチレン無水マレイン酸共重合体などのイソブチレンと無水マレイン酸系の共重合高分子化合物が良好な結果をもたらした。添加量は、0.01～1重量%の範囲内で使用する。0.01重量%未満では、増粘性が小さすぎるため、輸送時の分離防止効果が現れない。また、1重量%を越えると、作業性（流動性）の低下、硬化不良ならびに耐乾燥爆裂性の低下などの弊害が生じる。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

【表1】

原料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
電融アルミナ10~1mm	55	55	55	55	55	55	55	55	55
電融アルミナ1mm以下	31	31	31	31	20	20	20	31	20
焼結アルミナ0.3mm以下	10	10	10	10	6	6	6	10	6
炭化珪素0.3mm以下					15	15	15		15
カーボン					2	2	2		2
シリカフラワー	4	4	4	4	2	2	2	4	2
分散剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
りん酸塩ガラス	0.5	1.2	0.3				0.3		
クエン酸ナトリウム			0.5	0.5					
グリコール酸ナトリウム					0.5				
乳酸アルミニウム						0.5	0.5		
メチルセルローズ	0.02	0.03	0.02		0.03				
カルボキシメチルセルローズ	0.02		0.02	0.03	0.02	0.02	0.02		
イソブチレノキマレイン酸共重合体				0.02		0.02	0.02		
アルミニウム粉								0.5	0.5
硬化剤(アルミナセメント)								3.0	2.5
混練水量	6.1	6.3	6.1	6.1	6.4	6.2	6.2	3.9	4.3

(表1 註1) 各種原料および混練水量は、耐火骨材粉末100重量%に対する外部重量%で表示した。